

高ステージ・グラファイト・アルカリ金属層間化合物の電子構造

著者	嶋村 修二
号	738
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/24411

氏名・(本籍)	しま 嶋 村 修 二
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 738 号
学位授与年月日	昭 和 56 年 5 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	高ステージ・グラファイト・アルカリ金属層間化合物の電子構造
論文審査委員	(主査) 教 授 森 田 章 教 授 都 築 俊 夫 教 授 立 木 昌

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	高ステージ化合物の電子構造モデル
[2-1] 節	グラファイトの電子構造
[2-2] 節	高ステージ化合物の電子構造モデル
第 3 章	過剰電子の局在モデル
[3-1] 節	バンド計算の方法
[3-2] 節	b 一層の電子構造
第 4 章	グラファイト層間の過剰電子分布
[4-1] 節	計算方法
[4-2] 節	グラファイト層間の過剰電子分布
第 5 章	実験との対比
[5-1] 節	ラマン散乱

[5－2]節 電子比熱係数

[5－3]節 電気抵抗

[5－4]節 ド・ハース-ファン・アルフェン効果

第6章 結 語

論 文 内 容 要 旨

層状物質であるグラファイトの層間に異種物質が挿入された化合物は、グラファイト層間化合物と呼ばれる。挿入物質は、規則正しく一定の枚数のグラファイト層を隔てて層間に入るが、 n 枚毎のグラファイト層を隔てて挿入物質層をもつ化合物を、第 n ステージ化合物と呼んでいる。これらの化合物は、挿入物質と母体のグラファイトの間の電荷移動によって生じた伝導キャリアのため、金属的電気伝導を示し、その良伝導性、異方性等が注目を集め、最近活発な研究が行なわれている。

本論文が対象とするアルカリ金属原子が挿入された化合物では、第1と第2ステージ化合物に対して、既にいくつかのバンド計算が行なわれているが、第3ステージ以上の高ステージ化合物については、バンド計算が容易でないこともあって、理論面からの電子構造の研究は進んでいない。アルカリ原子はその価電子を母体に供給するドナーの役目を担っているが、高ステージ化合物においては、アルカリ原子から供給された電子(以下、過剰電子と呼ぶ)のグラファイト層間の分布を明らかにすることが、現在電子構造に関する中心課題の一つである。

グラファイト層間の過剰電子分布を求める理論的な試みとしては、グラファイトを連続誘電媒質として、トーマス・フェルミ近似で取り扱った計算があるが、イオン化したアルカリ原子層のポテンシャルの電子による遮蔽の詳しい研究は行なわれていない。本論文の目的は、高ステージのグラファイト・アルカリ金属層間化合物において、過剰電子がグラファイト層間でどのように分布するかを、現実的な遮蔽効果を取り込んで研究すること、及び求められた電子分布を基に、化合物の電子的性質のステージ依存性を議論することである。

第2章では、高ステージ化合物の電子構造を議論するモデルを設定する。様々なステージの化合物に対して、グラファイト層間の過剰電子分布を求めるため、次の様なモデルに基づいて計算が行なわれる。

- 1) アルカリ原子は完全にイオン化した点電荷とし、グラファイト層の間で $(\sqrt{12} \times \sqrt{12})$ 構造を仮定する。
- 2) 層に垂直方向のバンド分散を無視して、グラファイトを2次元グラファイト層の積層として取り扱う。
- 3) 各グラファイト層の電子状態は、tight-binding 近似で計算する。イオン化したアルカリ原子層のクーロンポテンシャルによるグラファイト層の π 軌道の分極を考慮して、セルフ・コンシステントに電子状態を求める。
- 4) グラファイト層間の電子分布を、各層のフェルミ準位が一致する様にセルフ・コンシステントに定める。

上記のモデルに従って、第3章と第4章で具体的に計算が行なわれる。ラマン散乱等の実験

から、過剰電子は、アルカリイオン層に隣接したグラファイト層(以下、 b -層と呼ぶ)上にかなり局在していることが示唆されている。そこで、まず第3章では、過剰電子が b -層上にのみ局在すると仮定(局在モデル)して、アルカリ原子の挿入がグラファイト層の電子状態に与える影響を詳しく議論する。この局在モデルによる計算結果は、第4章でグラファイト層間の過剰電子分布を計算する上での有益な示唆を与えてくれる。

各グラファイト層の電子状態は、層に垂直方向の π 軌道の分極を考慮するため、炭素の $2p_z$ 原子軌道に $2s$ 原子軌道を取り入れた。分極した原子軌道関数を用いて計算される。第3章と第4章では、次の様なことを明らかにする。

- 1) アルカリ原子の層内での構造は、過剰電子の層間分布にほとんど影響しない。
- 2) アルカリイオン層のポテンシャルの遮蔽に、グラファイト層の π 軌道の分極が重要な寄与をする。 π 軌道の分極は、アルカリイオン層のつくる層に垂直な電場の80%程を遮蔽する効果をもつ。
- 3) 高ステージ化合物では、どのステージの化合物においても、過剰電子の90%余りが b -層に局在する。残りの10%足らずの過剰電子は、アルカリイオン層に隣接していないグラファイト層(以下、 i -層と呼ぶ)間で、比較的緩やかに減衰する分布をもつ。ほとんどの過剰電子が b -層に收容されるが、局在モデルは妥当ではなく、 i -層にわずかの過剰電子が分布することが、電子的性質とも関連して重要である。
- 4) アルカリイオン層から第2層ないし第3層程度までのグラファイト層に対して、電子構造の2次元的記述が適用できると推定される。

第5章では、計算結果を基に、実験との対比を行なう。計算されたグラファイト層間の過剰電子分布の特徴は、ラマン散乱等の最近の実験から示唆される分布と対応している。

電子比熱係数の実験値は、高ステージ化合物になる程小さく、アルカリ原子濃度にほぼ比例して増加する。この振舞は、 b -層に過剰電子のほとんどが局在する場合に期待される。過剰電子の90%以上が b -層に局在する(上記の(3)の結果)ため、計算された電子比熱係数のステージ依存性は、実験結果の振舞を説明する。

化合物の層に沿った電気抵抗の実測値は、第5ステージ化合物近くで極小を示す。上記の(4)の結果と、単一グラファイト層がフェルミエネルギーに依存しない大きな電気伝導度をもつという性質を用いると、電気抵抗が第5ステージ化合物近くで極小となることが期待され、この考えに基づいて、化合物の電気抵抗のステージ依存性を定性的に説明する簡単なモデルが与えられる。

最後に、層間の相互作用を導入して、第3と第4ステージ化合物のド・ハース-ファン・アルフェン効果の周期を計算し、実験との比較を行なう。観測されている周期は、ほとんど i -層の電子状態から成るフェルミ面断面積に対応することが示され、層に垂直なバンド分散効果を考慮することによって、観測されている周期の数が説明される。

論文審査の結果の要旨

嶋村修二提出の学位論文は「高ステージ・グラファイト・アルカリ金属層間化合物の電子構造」と題するもので、グラファイトの電子構造を基礎にして、高ステージ・グラファイト・アルカリ金属層間化合物内のアルカリ原子より供給された過剰電子の分布を計算し、さらにその結果に基づいてこの化合物の電子的性質のステージ依存性を議論したものである。

本論文は6章よりなり、第1章では序論として、関連する実験・理論の現状の概観がなされている。第2～4章において、著者はアルカリ原子層(インターカラント層)にはさまれたグラファイト層を2次元グラファイトの積層として取扱い、イオン化したインターカラント層のクーロン・ポテンシャルによる各グラファイト層の π 軌道の分極を考慮した tight-binding 近似を用いて各層のバンド及び過剰電子の分布をセルフ・コンシステントに計算している。その結果は過剰電子の90%以上がインターカラント層に隣るグラファイト層に局在し、残りの10%弱が内部のグラファイト層に分布し、しかもこの分布がステージにほとんど依存しないことを示している。

著者は上記の結果を用いて第5章におい、グラファイト・アルカリ金属層間化合物の種々の電子的性質のステージ依存性を調べている。まづラマン散乱の実験から推定される電子分布が著者の結果とコンシステントであることを示し、次に電子比熱のステージ依存性、及び電気抵抗が第5ステージのあたりで極小値を示す事実が著者の求めた過剰電子分布の結果を用いて説明できることを示している。さらに、第3、第4ステージ化合物において観測されているド・ハースーフアン・アルフェン効果が著者の求めた電子分布に摂動として層に垂直方向のバンド分散の効果を考慮することによって説明できることを示している。

第6章では以上の結果のまとめと、今後の問題点の指摘等を行なっている。

以上の結果はこの分野の研究の進展に寄与するところが大きく、このことは著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識とを有することを示すものである。よって、嶋村修二提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。